Beiträge zur Kenntnis der Metalle der Cergruppe

von

Hans Beck.

Beiträge zur Kenntnis der Metalle der Cergruppe.

Von der

K. Technischen Hochschule in München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Hans Beck

aus Nürnberg.

Referent: Prof. Dr. W. Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1906.

Nürnberg 1907.

Buchdruckerei Fritz Osterchrist, Nürnberg.

Meinem lieben Bruder Carl

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor *Dr. W. Muthmann* für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Privatdozenten *Dr. Hofer* und Herrn Assistenten *Dr. Weiss* bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet.

Einleitung.

Die im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methoden zu einer bequemen und ausgiebigen Herstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse ermöglichten es, einige dieser noch sehr wenig studierten Elemente in beliebigen Mengen zu gewinnen. Es sind die Metalle Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym, welche nach diesem Verfahren in fast völlig reinem Zustande und in großen Reguli von 100—800 g dargestellt wurden, so daß eingehende Untersuchungen über die Chemie dieser Ceritmetalle angestellt werden konnten.

Insbesondere gelang es, vom Cermetalle, dessen Herstellung infolge seines niedrigen Schmelzpunktes verhältnismäßig geringe Schwierigkeiten bereitet und auch gute Stromausbeuten liefert, so bedeutende Quantitäten zu erhalten, daß man es einem mannigfaltigen Studium unterwerfen konnte.

So wurde mir denn zunächst die Aufgabe zu teil, Untersuchungen über die Legierungsfähigkeit des Cers vorzunehmen und die bei den Legierungsvorgängen auftretenden Erscheinungen zu studieren.

Um auch das Legierungsvermögen bei Lanthan zu prüfen, vereinigte ich dieses mit Aluminium, wobei ich in dem Metallpaare ein vollkommenes Analogon zum Ceraluminium erkannte.

Des Weiteren erschien es mir interessant, das Verhalten des Cers gegen Phosphor eingehend zu untersuchen, da außer einigen recht zweifelhaften Angaben über Cerphoshor noch nichts von einer derartigen Verbindung bekannt geworden ist.

Zum Schluße wurden noch die Hydrüre und Nitride von Neodym und Praseodym dargestellt und deren Eigenschaften studiert.

Legierungen des Cers und des Lanthans.

Geschichtliches.

Angaben über Legierungen der Ceritmetalle mit anderen Metallen finden sich in der Literatur sehr spärlich. Die wenigen bereits unternommenen Legierungsversuche waren meist von keinem oder nur geringem Erfolge begleitet, weil hiezu kein regulinisches Cer verwendet wurde.

So kam es, daß *Schiffer*[1]) aus den Resultaten seiner mit Aluminium ausgeführten Reduktionsversuche von Ceritoxyden im Gemenge mit anderen Oxyden, wie Chromoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd, wobei er stets cerfreie Metalle erhielt, den Schluß zog, die Ceritmetalle würden sich anderen Metallen gegenüber als kaum legierungsfähig erweisen.

Von den wenigen, schon hergestellten Legierungen des Cers, welche allerdings nur einen geringen Cergehalt aufweisen, ist wohl die älteste das Ceramalgam. Es wurde dieses von *Clemens Winkler*[2]) zufällig erhalten, als bei seinen Reduktionsversuchen von Cerdioxyd mit Magnesium zu dem noch glühend heißen Reaktionsprodukt das als Absperrungsflüssigkeit verwendete Quecksilber hinzutrat, wobei dieses einige Prozente Cer aufnahm.

W. Muthmann, H. Hofer und *L. Weiss*[3]) beschreiben eine silizidhaltige Ceraluminiumlegierung, erhalten durch Elektrolyse einer Auflösung von Cerdioxyd in geschmolzenem Kryolith.

---

[1]) Inaug. Diss. München 1900

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1883.

[3]) Liebigs Ann. der Chemie. B. 320, 253.

Ferner haben *Borchers und L. Stockem*[1]) einige erfolgreiche Versuche gemacht, durch Reduktion von Gemischen einiger Metalloxyde, namentlich von Kupferoxyd und Cerdioxyd, mit Kohle, Legierungen darzustellen.

Näheres über die Darstellungsweise und die Eigenschaften solcher Legierungen ist indessen nicht bekannt geworden.

In Folgendem werde ich meine Versuche mit reinem, metallischem Cer und Lanthan beschreiben, welche zeigen, daß diese so überaus reaktionsfähigen Elemente Metalle von sehr großem Legierungsvermögen sind.

Darstellung von Cermetall.

Zur Ausführung meiner Versuche waren mir von Herrn Prof. *Dr. Muthmann* reines Cer und reines Lanthan in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden. Außerdem verwandte ich zur Herstellung von Legierungen ein Cermetall mit geringem Neodymgehalt, das ich nach der von *Muthmann-Hofer-Weiß*[2]) beschriebenen Methode gewann.

Als Ausgangsmaterial hierzu diente mir ein schwach neodymhaltiges Cerkarbonat aus der Fabrik von *Dr. G. P. Drossbach* in Freiberg, das mir gleichfalls Herr Prof. *Dr. Muthmann* überließ. Bei der Verarbeitung dieses Präparates auf Cerchlorid mußte auf die Anwesenheit von nicht unbeträchtlichen Calciummengen Rücksicht genommen werden, da sich diese als sehr störend für die Darstellung von wasserfreiem Cerchlorid erwies. Es wurde daher nach dem Lösen des

[1]) Borchers Elektrometallurgie 3. Aufl. Seite 179.
[2]) Liebigs Ann. der Chemie. B. 320, 231.

Karbonates in Salzsäure zunächst durch wiederholtes Fällen mit Ammoniak ein calciumfreies Cerhydroxyd abgeschieden, das man in Salzsäure löste, nachdem es aufs sorgfältigste ausgewaschen war. Die Lösung wurde mit Chlorammonium versetzt (etwa dem 1½-2 fachen des berechneten Gewichtes des Cerchlorides), eingedampft und schließlich unter Umrühren getrocknet. Nach dem vollständigen Abtreiben des Ammoniumchlorides in einer Porzellanschale unterwarf ich das in Form eines rein weißen, zarten Pulvers erhaltene Cerchlorid in dem von den oben angeführten Autoren konstruierten Ofen der Schmelzelektrolyse. Gearbeitet wurde mit Gleichstrom von 100—120 Amp. und 10—12 Volt; zur Heizung diente Wechselstrom von etwa 90 Amp.

Die Ausbeute an rohem Cermetall betrug bei 3—4 stündigem Fortgang der Elektrolyse, die sich ohne jeden Zusatz von Chlorbarium sehr gut ausführen ließ, durchnittlich 300—400 g. Ich erhielt insgesamt 1150 g Metall, dem noch Chlorid und Oxychlorid beigemengt waren. Nach dem Umschmelzen unter Chlorbarium in einem Magnesiatiegel resultierte schließlich ein 750 g schwerer, rein metallischer Regulus von dem schwach neodymhaltigen Cermetalle.

Legierungen des Cers.

Für die Legierungsversuche wurden die Metalle unter der schützenden Decke eines leicht schmelzbaren Gemenges von Kalium- und Natriumchlorid zusammengeschmolzen. Als Tiegelmaterial benützte ich Porzellantiegel, die mit dem Leuchtgasgebläse erhitzt wurden. Die durch Zersetzung der Porzellanglasur auftretende Silizidbildung bedingte zwar eine Verunreinigung der Legierungen; jedoch konnte diese als eine nur oberflächlich

bedeckende Schicht leicht durch Abdrehen oder Zersetzung mit etwas stark verdünnter Salzsäure enfernt werden.

Nach diesem einfachen Verfahren ließ sich Cer mit den leicht schmelzbaren Metallen Aluminium, Magnesium und Zink legieren; es gelang aber nicht, nach dieser Methode Legierungen des Cers mit Zinn und Blei herzustellen.

Zur Gewinnung von Cerlegierungen mit Eisen verwendete ich Chamottetiegel, die ich mit einem dicken Brei von reiner Magnesia und konzentrierter Boraxlösung in einer Stärke von ca. 5 mm auskleidete, dann trocknete und der höchsten in einem Kokswindofen erreichbaren Temperatur aussetzte. Der Borax verdampft dabei fast vollständig. Ich erhielt auf diese Weise zwar etwas poröse, aber gut haltbare Tiegel von fast reinem Magnesiumoxyd. Dieses Tiegelmaterial dürfte das einzige sein, das sich nach meinen Erfahrungen zum Legieren von Cer mit schwer schmelzbaren Metallen eignet.

Legierungsversuche mit Nickel und Kobalt verliefen resultatlos.

Endlich habe ich mich noch mit der Darstellung von Ceramalganen beschäftigt und dabei festgestellt, daß sich Cer auch mit Quecksilber in weitgehendstem Maße zu legieren vermag.

Legierung von Cer mit Aluminium, $CeAl_4$

Bei dem ersten Versuche, Cer mit Aluminium zu legieren, verwendete ich 5 g dieses Metalles und trug nach völligem Zusammenschmelzen über dem Gebläse 3 g Cer ein, indem ich es mit Hilfe eines Eisendrahtes schnell hineindrückte. In dem Momente der Berührung

der beiden Metalle trat eine außerordentlich starke Wärmeentwicklung auf, so daß der zum Eindrücken verwendete Eisendraht sofort hell rotglühend wurde.

Gleichzeitig entwickelten sich kleine Mengen eines Gases, — vermutlich Wasserstoff — die an der Oberfläche des Kalium-Natriumchlorids verbrannten. Die Reaktion des Cers mit dem Aluminium erfolgt ganz plötzlich; es entsteht eine blasige Metallmasse, welche als hellglühende Kugel in dem geschmolzenen Salze in die Höhe steigt. Der Legierungsvorgang vollzieht sich also unter starker Wärmeentwicklung, analog der Bildung des Natriumamalgams. Das Auftreten von Wasserstoff könnte sich nur durch die Annahme erklären lassen, daß dieses Element in dem Cermetall aufgelöst war und bei der Bildung der Aluminiumlegierung nun entweicht. Für die Löslichkeit des Wasserstoffs im metallischen Cer sprechen auch die Versuche von *W. Muthmann* und *E. Baur*[1]) über die Dissoziation von Cerwasserstoff, und ist es ja bekannt, daß sehr viele Metalle, unter anderen auch Eisen, sowie elektrolytisch abgeschiedenes Aluminium, kleine Mengen Wasserstoff direkt absorbiert enthalten.

Die erhaltene stark poröse Metallkugel war sehr spröde und zeigte lebhaften Metallglanz. Die Analyse, bei der die Anwesenheit eines geringen Silizidgehaltes berücksichtigt werden mußte, ist nach folgender Methode ausgeführt worden. Die Legierung wurde vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die Lösung eingedampft und der Trockenrückstand 2 Stunden auf 115° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure fällte man durch Eingießen des heißen Filtrates der

---

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie. B 325, 281.

abgeschiedenen Kieselsäure in heiße Kalilauge das Cer aus. Die Fällung des Aluminiums im Filtrate des Cerhydroxydniederschlages erfolgte dann mit Chlorammonium.

Es ergaben 0,1862 g der Legierung:

0,0015 g SiO_2 entsprechend 0,39 % Si;
0,0577 g CeO_2 „ 25,25 % Ce;
0,2592 g Al_2O_3 „ 73,70 % Al;

Im Anschluß an vorliegende Analyse sei noch erwähnt, daß ich zur Bestimmung des Aluminiums neben Cer eine gegenüber der Trennung beider Metalle mit Kalilauge sehr vereinfachte Methode gefunden habe, worüber ich weiter unten berichten werde.

Beim Behandeln der analysierten Legierung mit heißer Kalilauge zeigte es sich, daß kein einheitlicher Körper vorlag, sondern daß ein Gemenge von Aluminium mit einer Verbindung von Cer und Aluminium von der Formel $CeAl_4$ entstanden war, welche von Laugen kaum angegriffen wird und nach dem Auflösen des Aluminiums in Kalilauge in kleinen, metallglänzenden Nädelchen zurückblieb.

Um diesen Körper in größeren Mengen zu erhalten, wurden mehrmals je 10 g Aluminium und 5 g Cer in der beschriebenen Weise zusammengeschmolzen, die erhaltenen porösen Metallkugeln zerkleinert und nochmals in einem größeren Tiegel über dem Gebläse umgeschmolzen. Wenn man dafür Sorge trug, daß das Erkalten recht langsam vor sich ging, so wurde das Ceraluminium in Form von schön ausgebildeten, bis 0,5 cm langen und 0,5 mm dicken Prismen erhalten. Diese Krystalle gehören dem rhombischen oder monoklinen System an. Sie wurden im Institute des Herrn Prof. *v. Groth* untersucht; die Messungen in der Prismenzone ergaben folgende Resultate:

$$a : b = 0{,}7706 : 1$$

Beobachtete Formen.

Die Pinakoide (100) und (010) und 3 Flächen der Prismenzone, nämlich (110), (130) und (520). Endflächen waren nicht vorhanden.

	Beobachtet:	Berechnet:
(110):(100)	37° 37′	—
(130):(010)	24° 2′	23° 24′
(110):(520)	21° 3′	20° 29′

Um die Krystalle zur Analyse möglichst rein zu erhalten, wurden dieselben nach dem Behandeln mit Kalilauge noch kurze Zeit mit Salzsäure gewaschen, da sie auch gegen dieses Reagens sehr viel widerstandsfähiger sind als die reinen Metalle.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß nach erfolgter Lösung der Krystalle in kochend heißer Salzsäure aus der verdünnten Flüssigkeit das Cer mit Oxalsäure ausgefällt und das gut ausgewaschene Oxalat zu Cerdioxyd verglüht wurde. Im Filtrate mußte, bevor man das Aluminium mit Ammoniak fällte, zunächst die Oxalsäure zerstört werden Es geschah dies in der Weise, daß zu der kochenden Lösung so lange Ammoniumpersulfat in kleinen Portionen zugesetzt wurde, als noch Kohlendioxyd sich entwickelte. Es läßt sich so die Oxalsäure vollkommen und glatt zerlegen und ihr störender Einfluß auf die Aluminiumfällung mit Ammoniak beseitigen. Ich konnte diesen so einfachen und sehr zufriedenstellende Resultate liefernden Analysengang auch für gewichtsanalytische Trennungen des Lanthans von Aluminium und des Cers von Eisen verwenden.

Die Analysenresultate dreier Produkte, die von verschiedenen Darstellungen stammten, sind folgende:

I. 0,2662 g ergaben:

0,1884 g CeO_2 entsprechend 57,59% Ce;

II. 0,0435 g ergaben:
0,0309 g CeO_2 entsprechend 57,93 % Ce;
0,0346 g Al_2O_3 „ 42,14 % Al;
III. 0,2978 g ergaben:
0,2115 g CeO_2 entsprechend 57,82 % Ce;
0,2372 g Al_2O_3 „ 42,17 % Al;

	Berechnet für $CeAl_4$	Gefunden I.	II.	III.
Ce	56,36	57,59	57,93	57,82
Al	43,64	—	42,14	42,17

Die Zusammensetzung des Ceraluminiums ist eine sehr konstante, wie aus den oben angegebenen Analysen hervorgeht. Als Mittel der Prozentzahlen des Cergehaltes ergibt sich: 57,78 %. Dieser Wert stimmt nun sehr gut auf eine Formel Ce_5Al_{19}, welche einen Gehalt an Cer von 57,71 % verlangt. Indessen wird man wohl die einfachere Formel $CeAl_4$ annehmen dürfen, wie ich sie bereits im Verlaufe meiner Abhandlung angegeben habe; denn im Allgemeinen entspricht die Zusammensetzung krystallisierter Legierungen einfachen Atomverhältnissen. Die Erklärung für die nicht unbeträchtliche Differenz zwischen dem für die Formel $CeAl_4$ berechneten und dem gefundenen Cergehalte wird vielleicht darin zu suchen sein, daß von den Krystallen oberflächlich etwas Aluminium durch die Kalilauge herausgelöst wurde.

Ich habe bei der Herstellung des Ceraluminiums die Mengenverhältnisse der beiden Metalle variirt und namentlich auch Versuche mit großem Überschusse von Aluminium angestellt; ich erhielt aber stets ein fast cerfreies Aluminium, in welchem Krystalle von obiger Zusammensetzung eingeschlossen waren. Es dürfte

also hier keine Legierung, sondern eine chemische Verbindung vorliegen, welche Annahme durch die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen noch gekräftigt wurde.

Die nadelförmigen Krystalle von Ceraluminium sind von weißer Farbe mit schwach gelblichem Reflex. Der Strich ist grau. Sie sind vollkommen luftbeständig und die Krystallflächen verlieren selbst nach wochenlangem Liegen an der Laboratoriumsluft nichts von ihrem schönen Metallglanze. Von kalter Salzsäure wird Ceraluminium viel langsamer angegriffen als die Komponenten und Kalilauge wirkt selbst in der Wärme nur sehr träge ein. Gegen Salpetersäure verhält es sich vollkommen passiv, und nur in heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, sowie in kochender, verdünnter Schwefel- oder Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung ist Ceraluminium schnell in Lösung zu bringen. Beim Erhitzen an der Luft, im Porzellantiegel, verglimmt es zu einem Gemenge von Aluminiumoxyd und Cerdioxyd.

Das spezifische Gewicht des Ceraluminiums wurde mittelst des Pyknometers unter Chlorkohlenstoff bestimmt. Bei Anwendung von 1,869 g der Substanz ergab es sich zu 4,193, welchem Werte ein spezifisches Volumen von 0,2385 entspricht.

Nun berechnet sich bekanntlich das spezifische Gewicht einer Legierung unter der Annahme, daß weder eine Kontraktion, noch eine Dilatation bei der Vereinigung der Metalle eintritt, folgendermaßen:

Sind P und p die Gewichtsmengen, D und d die spezifischen Gewichte der legierten Metalle, dann ist das spezifische Gewicht Δ der Legierung:

$$\Delta = \frac{[P + p] \cdot D \cdot d}{P \cdot d + p \cdot D}$$

Für Ceraluminium wäre nun einzusetzen: Für P und p die Prozentzahlen der sich vereinigenden Mengen von Cer und Aluminium; ferner die spezifischen Gewichte der beiden Metalle und zwar 7,037 für Cer und 2,583 für Aluminium. Demnach

$$\triangle = \frac{[57{,}78 + 42{,}22] \cdot 7{,}037 \cdot 2{,}583}{57{,}78 \cdot 2{,}583 + 42{,}22 \cdot 7{,}037} = 4{,}072.$$

Aus dieser Zahl berechnet sich ein spezifisches Volumen von 0,2456; die Differenz von 0,0071 dieses Wertes und dem gefundenen spezifischen Volumen entspricht der Kontraktion, welche bei der Legierung von Cer mit Aluminium eintritt; sie beträgt 2,9 %.

Diese Tatsache läßt nach den jüngst publizierten Untersuchungen von *E. Maly* [1]) gleichfalls darauf schließen, daß die vorliegende Legierung eine chemische Verbindung von Cer mit Aluminium sein müsse. Denn *Maly* sagt über das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen, daß bei Legierungen, die nur mechanische Gemenge sind, das spezifische Volumen bis auf etwa 1 % genau nach der Mischungsformel sich berechnen läßt. Demnach wäre Ceraluminium bei der oben berechneten Kontraktion von nahezu 3 % als chemische Verbindung anzusprechen.

Das schon beschriebene Auftreten einer starken Wärmeentwicklung bei der Bildung von Ceraluminium ließ es als wichtig und interessant erscheinen, durch Bestimmung der Verbrennungswärme dieses Körpers seine Bildungswärme zu berechnen. Als Apparat hierzu wählte ich die calorimetrische Bombe von *Berthelot-Mahler* mit geänderter Einrichtung der Verbrennung nach dem System von *K. Kroecker.* [2]) Die Anordnung und

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1904, 50, 200.
[2]) D. R. G. M. 55891.

Ausführung bei den Bestimmungen waren die gleichen, wie sie von *W. Muthmann* und *L. Weiss*[1]) bei ihren Ermittlungen der Verbrennungswärmen der Ceritmetalle verwendet wurden. Nach dieser Methode, die an der erwähnten Stelle genau beschrieben ist, brachte ich das fein gepulverte Ceraluminium in ein Chamotteeimerchen und verbrannte es in der Bombe im Sauerstoffgase unter einem Drucke von 24 Atmosphären mittelst dünnen Eisendrahtes, der durch eine fünfzellige Accumulatorenbatterie zum Glühen gebracht wurde. Die Bestimmung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines von der physikalischen Reichsanstalt kontrollierten Beckmann'schen Thermometers. Das Ablesen der Temperatur mittelst Fernrohres, die Zündung, sowie die Bewegung der Rührvorrichtung erfolgten in einer Entfernung von 4 m vom Kalorimeter. Der Wasserwert des Apparates ergab sich als Mittel von 4 Bestimmungen mit reinem Rohrzucker zu 373,62 cal, welche Zahl nebst dem Betrage der Verbrennungswärme des verwendeten Eisendrahtes von 46,72 cal, bei den Berechnungen berücksichtigt werden mußten. Die ausgeführten Bestimmungen führten zu folgenden Werten:

	I.	II.	III.
Angewandt:	0,7075 g	0,8015 g	0,256 g
Gefunden:	3519,54 cal	3406,54 cal	3397,5 cal

Mittelwert: 3441,19 cal pro 1 g $CeAl_4$.

Die Zündung des Ceraluminiums bei den Bestimmungen erfolgte sehr leicht und die Verbrennung trat glatt und schnell ein.

Würde nun bei der Vereinigung der beiden Metalle keine Wärmeentwicklung auftreten, so müßte sich für 1 g $CeAl_4$ eine Verbrennungswärme von 3940,5 cal

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie B. 331. 37.

ergeben, unter der Annahme, daß diejenige für das Cer 1603 cal[1]), für das Aluminium 7140 cal beträgt.

Die Differenz der berechneten und gefundenen Zahl muß nun der Betrag der den Legierungsvorgang begleitenden positiven Wärmetönung sein; sie ergibt sich zu 499,3 cal pro Gramm. Bezieht man diese Wärmemenge auf das Gramm-Molekül, so berechnet sich die Bildungswärme des Ceraluminiums zu 123,8 Kal. Die thermochemische Gleichung wäre:

$$Ce + 4\ Al = CeAl_4 + 123{,}8\ Kal.$$

Aus dieser Bildungswärme habe ich die Temperaturerhöhung ermittelt, die beim Auflösen von Cer in Aluminium eintritt. Die Wärmecapacitäten der beiden Metalle wurden zu 0,0448 bezw. 0,214 in Rechnung gebracht und angenommen, daß die spezifische Wärme von Ceraluminium sich additiv aus den Wärmecapacitäten der Komponenten ergibt, was nach *Regnault* für alle Legierungen, die erheblich über 100° schmelzen, zutreffen soll. Ferner sei berücksichtigt, daß das Verhältnis der zur Legierung verwendeten Metallmengen = 1:2 ist, und bei Annahme von 1 g des Metallpaares, das sich also aus $^1/_3$ g Cer und $^2/_3$ g Aluminium zusammensetzt, 0,57 g des Ceraluminiums sich bilden, gemäß der Formel dieses Körpers. 0,57 g $CeAl_4$ entwickeln aber bei ihrer Bildung: 284,6 cal; und die Temperaturerhöhung berechnet sich dann:

$$t = \frac{284{,}6}{^1/_3 \cdot 0{,}0448 + ^2/_3 \cdot 0{,}214} = 1805^0.$$

Diesen so außerordentlich hohen Betrag wird die Temperatursteigerung, welche beim Auflösen von Cer in Aluminium in dem Metallpaare eintreten muß, wohl niemals annehmen können, da die Vereinigung der

[1]) Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. d. Chemie. B 331. 41.

beiden Metalle und somit die Entbindung der Legierungswärme nicht momentan erfolgen, und andererseits die Decke des geschmolzenen Kalium-Natriumchlorides rasch die Wärme ableitet. Daß aber in der Tat eine erhebliche Temperaturerhöhung beim Legierungsvorgange eintritt, war auch daran zu erkennen, daß im Momente der Berührung der Metalle ein heftiges Verdampfen des Kalium-Natriumchlorides stattfand.

Somit wären nun die so interessanten und auffallend merkwürdigen Erscheinungen, welche die Bildung des Ceraluminiums begleiten, vollkommen erklärt. Wir haben es also hier mit einem Körper von hoher Bildungswärme zu tun, womit zugleich auch die Begründung für die außerordentlich große Beständigkeit an der Luft und das passive Verhalten gegen Salpetersäure und Kalilauge gegeben sind. Diese Beständigkeit ist um so auffallender, als das leicht angreifbare Cer vorherrscht, und im Allgemeinen Legierungen bei denen das leicht oxydierbare Metall überwiegt, der Einwirkung der Luft schlecht widerstehen. Nun bilden allerdings gerade Aluminiumlegierungen in dieser Beziehung eine Ausnahme, sofern sich z. B. die Eisenaluminiumlegierung von der Formel $FeAl_2$ schwieriger oxydiert als Eisen. Auch die Tatsache, daß sich bei dem geschilderten Legierungsvorgange eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, ist gleichfalls anderen Aluminiumlegierungen eigentümlich, die sehr häufig unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung sich bilden.

Gleichwohl darf man das Ceraluminium als eine sehr eigentümliche Legierung betrachten, wegen ihrer konstanten Zusammensetzung und namentlich des sehr viel geringeren Energiegehaltes gegenüber jenem des Metallgemenges, aus dem sie entstanden ist. Diese Tatsachen aber sind es, die hier nur zu sehr die

Vermutung aufkommen lassen, daß man bei solchen, von derartigen thermischen und molekularvolumischen Erscheinungen begleiteten Legierungsvorgängen die Bildung wahrer chemischer Verbindungen annehmen müsse.

Legierung von Cer mit Magnesium.

Cer und Magnesium bilden wirkliche, feste Lösungen mit einander; die Vereinigung beim Zusammenschmelzen erfolgt unter Wärmeabsorption und verläuft daher der Vorgang wesentlich anders als beim Aluminium.

Ich habe nur eine Legierung dargestellt, welche die beiden Komponenten zu ungefähr gleichen Gewichtsteilen enthielt, und zwar wurden 5 g Magnesium unter der Decke von Kalium-Natriumchlorid zusammengeschmolzen, 5 g Cer eingetragen und so lange weiter erhitzt, bis vollständiger Fluß eingetreten war.

Die so erhaltenen Legierungen sind außerordentlich spröde und zeigen muscheligen Bruch; sie sind silberweiß, stark glänzend und verändern sich nicht an der Luft. Beim Reiben oder Ritzen geben sie starke Funken, welche überaus rasch verbrennen. Das Pulver der Legierung verbrennt sehr leicht mit stark glänzendem, intensivem Lichte. Bläst man kleine Mengen davon in eine Flamme hinein, so entsteht ein knatterndes Geräusch, welches von kleinen Explosionen herrührt, und unter blendender Lichtwirkung erfolgt die Verbindung mit dem Sauerstoff. Gemenge des Pulvers mit Oxydationsmitteln, speziell mit Kaliumchlorat, explodieren sehr heftig schon bei leichtem Schlag.

Von kochendem Wasser wird die Legierung kaum, von Kalilauge gar nicht angegriffen; Mineralsäuren und und auch Essigsäure lösen sie sehr leicht unter

Wasserstoffentwicklung. Mit verdünnter Chlorammoniumlösung reagiert Cermagnesium bereits in der Kälte unter Abscheidung von Cerhydroxyd.

Zur Analyse wurde die Legierung in verdünnter Salzsäure gelöst, aus der Lösung das Cer mit Oxalsäure abgeschieden und im Filtrate dieser Fällung das Magnesium in der üblichen Weise als Magnesiumammonphosphat ausgefällt. Zwei Proben verschiedener Darstellung ergaben folgende Resultate:

I. Angewandte Legierung: 0,1749 g;
0,1009 g CeO_2 entsprechend 46,94 % Ce;
0,4269 g $Mg_2P_2O_7$ „ 52,76 % Mg;

II. Angewandte Legierung: 0,1807 g;
0,1061 g CeO_2 entsprechend 47,81 % Ce;
0,4347 g $Mg_2P_2O_7$ „ 52,05 % Mg;

Von der Legierung I. wurde das spezifische Gewicht mittelst des Pyknometers zu 2,744 bestimmt, woraus sich ein spezifisches Volumen von 0,3644 ergibt. Nach der bereits angegebenen Mischungsformel berechnet sich dieses zu 0,3715; hiernach tritt bei dem Legierungsvorgange des Metallpaares Magnesium-Cer eine Contraktion von 2 % ein.

Dieselbe Legierung (mit 46,94 % Ce) verwendete ich zur Bestimmung der Verbrennungswärme. Die Resultate von 3 Versuchen, die in der schon geschilderten Weise durchgeführt wurden, waren folgende:

	I.	II.	III.
Angewandt:	0,5555 g	0,9803 g	1,1828 g
Gefunden:	4048,19 cal	3906,02 cal	3902,93 cal.

Mittelwert: 3952,4 cal.

Nimmt man nun an, daß die Verbrennungswärme von 1 g Cer 1603 cal und jene von 1 g Magnesium 5870 cal betragen, so berechnet sich für eine Mischung

von 0,4694 g Cer und 0,5306 g Magnesium, wie sie für obige Bestimmungen vorlag, eine Wärmeentwicklung von 3867,5 cal pro Gramm bei der Verbrennung. Daraus ergibt sich aber im Vergleiche mit der oben gefundenen Zahl die auffallende Tatsache, daß der Legierungsvorgang zwischen Magnesium und Cer endotherm verläuft und zwar unter Bindung von 84,9 cal. pro Gramm. In der Tat wurden auch beim Zusammenschmelzen der Metalle niemals Erscheinungen wahrgenommen, die auf eine Wärmeentwicklung beim Legierungsvorgange hätten schließen lassen. Dieser so festgestellte endothermische Charakter der Magnesium-Cer-Legierung dürfte sehr gut mit ihrer außerordentlichen Reaktionsfähigkeit übereinstimmen.

In wie weit man nun allerdings berechtigt ist, in diesem Falle von einer endothermen Legierung zu sprechen, müßte wohl eine eingehende Untersuchung über diesen Gegenstand lehren. Sind doch spezielle Studien über auftretende Wärmetönungen bei Legierungsvorgängen noch nicht gemacht worden.

An der Magnesium-Cerlegierung studierte ich noch das Verhalten beim Erhitzen in einem Strome reinen Wasserstoffs und konstatierte, daß von ihr zwischen 200° und 400° nicht unbedeutende Mengen Wasserstoff aufgenommen werden. Dabei bildet sich Cerhydrür, das durch seine Dissoziation beim Erhitzen im Reagensglase nachgewiesen wurde, wobei der Wasserstoff entweicht und zu Wasser verpufft. Mit reinem Stickstoff reagiert das Cermagnesium bei 900° lebhaft unter Bildung eines Gemenges von den Nitriden der beiden Metalle. Das Produkt war schwarz und erglühte beim Befeuchten mit Wasser wie das reine Cernitrid, die Reaktionstemperatur ist dabei eine so hohe, daß das bei der Reaktion entstehende Gemenge von Ammoniak

und Wasserstoff sich entzündet und verbrennt. Die Zersetzung verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$CeN + 2\,H_2O = CeO_2 + NH_3 + H$$
$$Mg_3N_2 + 3\,H_2O = 3\,MgO + 2\,NH_3$$

Legierung von Cer mit Zink.

Die Einwirkung des Cermetalls auf flüssiges Zink ist eine außerordentlich heftige. Es wurden 3 g Cer in 6 g geschmolzenes Zink eingetaucht; unter explosionsartigen Erscheinungen fand momentan eine Vereinigung der beiden Metalle statt, wobei der Tiegelinhalt zum Teil herausgeschleudert wurde und eine von der Verbrennung des entwickelten Zinkdampfes herrührende blaugrüne Flamme auftrat. Die im Tiegel zurückgebliebene Zink-Cerlegierung erwies sich als homogen. Die Farbe derselben ist bläulichweiß, jedoch überzieht sie sich an der Luft sehr bald mit einer grauschwarzen Oxydschicht. Die Legierung ist sehr spröde und muß einen ziemlich hohen Schmelzpunkt besitzen, da sie sich auf dem Leuchtgasgebläse nicht umschmelzen läßt. Dies ist um so auffallender, als doch im Allgemeinen Legierungen niedriger schmelzen wie ihre Komponenten.

Zwei gesondert dargestellte Produkte wurden analysiert und zwar in der Weise, daß zunächst aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff und im Filtrate dieser Abscheidung das Cer mit Oxalsäure gefällt wurden. Das Zinksulfid löste man nochmals in Salzsäure, fällte daraus mit Natriumkarbonat und verglühte diesen Niederschlag zu Oxyd. Die beiden Analysen ergaben:

I. Angewandte Legierung: 0,4190 g;

0,1676 g CeO_2 entsprechend 32,56% Ce;
0,3511 g ZnO „ 67,33% Zn;

II. Angewandte Legierung: 0,4037 g;
0,1675 g CeO_2 entsprechend 33,75 % Ce;
0,3329 g ZnO „ 66,26 % Zn.

———

Die Zink-Cerlegierung wird von Wasser gar nicht, von heißen Laugen nur sehr träge angegriffen; in Mineralsäuren löst sie sich dagegen unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf. Das Pulver verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu den betreffenden Oxyden; beim Einblasen in eine Flamme verbrennt es unter Entwicklung eines schönen, bläulichweißen Lichtes.

Probe II wurde zur Ermittlung der Verbrennungswärme benützt; 3 Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Angewandt:	1,1589 g	1,4671 g	2,2335 g
Gefunden:	1336,78 cal	1292,12 cal	1287,66 cal.

Mittelwert: 1305,52 cal pro 1 g.

Zur Berechnung der Bildungswärme dieser Legierung dienten folgende Daten:

Verbrennungswärme von 1 g Cer = 1603 cal.
Verbrennungswärme von 1 g Zink = 1296,6 cal.

Daraus ergibt sich, gemäß der obigen Zusammensetzung der verwendeten Legierung (mit 33,75 % Cer), für ein Gemenge von 0,3375 g Cer und 0,6625 g Zink eine Verbrennungswärme von 1400 cal pro Gramm. Sonach verläuft der Legierungsprozeß bei der Vereinigung von Cer mit Zink exotherm und zwar unter Freiwerden von 94,48 cal pro Gramm.

Aus dieser Legierungswärme läßt sich in der gleichen Weise, wie dies beim Ceraluminium erläutert ist, die Temperaturerhöhung berechnen, welche bei der Vereinigung der oben angegebenen Mengenverhältnisse der Metalle Zink und Cer auftritt. Nimmt man die

Wärmecapacitäten zu 0,095 für Zink und 0,0448 für Cer an, so gilt für die Temperaturerhöhung

$$t = \frac{94{,}48}{1/3 \cdot 0{,}0448 + 2/3 \cdot 0{,}095} = 1208^{0}.$$

Die überaus heftige Reaktion, welche beim Eintauchen des Cers in geschmolzenes Zink auftritt und die ein teilweises Verdampfen des Zinks zur Folge hat, erklärt sich so ungezwungen durch die oben angegebenen, aus der Verbrennungswärme der Legierung sich ergebenden Daten.

Bedeutend heftiger noch als mit Zink reagiert Cer mit geschmolzenem Cadmium. Die Wirkung bei der Vereinigung dieser Metalle ist momentan eine derart energische, daß plötzlich ein kräftiges, explosionsartiges Verschleudern fast des gesamten Tiegelinhaltes unter mächtiger Entwicklung von Cadmiumdämpfen erfolgt, die ihrerseits unter Bildung eines braunen Rauches von Cadmiumoxyd verbrennen. Da bei dieser außerordentlich lebhaften Reaktion auch das Cermetall zum allergrößten Teile verbrennt, so gelang es mir nicht, bei der Temperatur des geschmolzenen Kalium-Natriumchlorids, die etwa 800° beträgt, eine zur näheren Untersuchung geeignete Cer-Cadmiumlegierung herzustellen.

Die Bildungswärme bei diesem Legierungsprozeße und die dadurch bedingte Temperatursteigerung nehmen so bedeutende Beträge an, daß das Cadmium weit über seine Verdampfungstemperatur von etwa 770° erhitzt wird und dadurch sein Übergang in den dampfförmigen Zustand ein momentaner ist, was eine explosionsartige Erscheinung hervorrufen muß. Einen Ersatz für die Decke von Kalium-Natriumchlorid durch eine solche mit niedrigerem Schmelzpunkt, die dann eine Gewinnung

von Cer-Cadmiumlegierungen ermöglicht hätte, konnte ich leider nicht finden.

Ceramalgame.

Die Zusammengehörigkeit des Quecksilbers mit Magnesium, Zink und Cadmium zur zweiten Gruppe des periodischen Systems veranlaßte mich, anschließend an die obigen Legierungsversuche die Löslichkeit des Cermetalls in Quecksilber zu studieren.

Wie ich bereits eingangs meiner Arbeit erwähnte, hat schon *Clemens Winkler*[1]) konstatiert, daß Cer in Quecksilber sich aufzulösen vermag. *W. Kettenbeil*[2]) fand, daß Amalgame des Cers, sowie der anderen Ceritmetalle aus wässriger Lösung nicht abgeschieden werden können; denn es gelang ihm nicht, Amalgame der seltenen Erden durch Elektrolyse der Salzlösungen an Quecksilberkathoden zu erhalten. In Folgendem soll nun festgestellt werden, daß die Löslichkeit des Cers in Quecksilber eine ziemlich große ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine nachweisbare Amalgamation; dieselbe geht erst vor sich, wenn das Cer in Form feiner Spähne in siedendes Quecksilber eingetragen wird. Die beiden Metalle befanden sich bei meinen Versuchen in einem kleinen Rundkolben und die Erhitzung wurde unter Durchleiten eines trocknen, reinen Kohlensäurestromes vorgenommen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, 3—5 g Cer durch mehrstündiges Erhitzen vollkommen in siedendem Quecksilber aufzulösen. Ich erhielt dabei Amalgame von verschiedenster Zusammensetzung; dieselben sind flüssig, wenn der Cergehalt 3 % nicht übersteigt, beträgt dieser

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1883.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, 213.

3—8 %, so resultieren weiche Produkte von teigiger Konsistenz, höher prozentige Amalgame (bis zu 16 prozentige) endlich sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Bei der Analyse dieser Cer-Quecksilberlegierungen wurde folgendermaßen verfahren:

Nach vollständiger Zersetzung des Amalgams mit heißer, verdünnter Salzsäure brachte man das zurückgebliebene metallische Quecksilber nach sorgfältigstem Dekantieren zur Wägung, nachdem es in der bekannten Weise erst mit Filtrirpapier und dann über Schwefelsäure getrocknet war. In der salzsauren Lösung wurde zunächst die geringe Menge des gelösten Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid bestimmt; im Filtrate davon das Cer als Oxalat abgeschieden. Es wurden 4 Amalgame mit folgenden Resultaten analysiert:

	I. (flüssig)	II. (teigig)	III. (fest)	IV. (fest)
Hg	97,21	94,21	89,4	—
Ce	2,74	5,53	10,41	16,55

Die Ceramalgame reagieren mit Wasser in der Kälte nur träge; in der Siedehitze zersetzen sich die höherprozentigen sehr rasch. Durch Säuren wird das Cer selbst in der Wärme langsam herausgelöst. Gegen feuchte Luft sind die Amalgame außerordentlich empfindlich. So überzieht sich das flüssige Amalgam, entsprechend der darin enthaltenen Cermenge, entweder sofort oder nach längerem Stehen an der Luft mit einer grünlichgelben Oxydschicht. Läßt man es etwa einen Tag frei stehen, so bedeckt sich dasselbe mit einem sehr merkwürdig aussehenden, pilzartigen Gebilde von hellbrauner Farbe, welches aus äußerst fein verteiltem Cerihydroxyd besteht, dessen Volumen mindestens

20 mal so groß ist als das des Amalgams. Allmählich wird so das gesamte Cer herausoxydiert und steigt in Form dieses äußerst voluminösen, feinflockigen Hydroxydes an die Oberfläche des Quecksilbers.

Die Lebhaftigkeit der Oxydation der Ceramalgame an der Luft nimmt mit der Menge des legierten Cers in unverkennbarer Weise zu, und bei den festen Amalgamen, die einen Cergehalt von mehr als 10% aufweisen, ist die Oxydation so heftig, daß stets Selbstentzündung eintritt. Bringt man daher ein Stück festes Amalgam, das als spröder, metallglänzender Körper von blaugrauer Farbe erhalten wird, an die Luft, so bedeckt es sich zunächst mit einem Schwamm von Cerihydroxyd, in dem man nach einiger Zeit die Bildung von Quecksilberkügelchen bemerkt; dann fängt die ganze Masse lebhaft an zu glühen, das Cer verbrennt zu Cerdioxyd und das Quecksilber verdampft zum größten Teile. Diese Erscheinung dürfte an das Verhalten der pyrophorischen Metalle erinnern, die infolge ihres fein verteilten Zustandes an der Luft verglühen. Auch beim Ceramalgame wird es die äußerst feine Verteilung des in dem Quecksilber aufgelösten Cermetalls sein, die schon bei gewöhnlicher Temperatur eine so energische und zur Selbstentzündung führende Oxydation des Cers durch den Luftsauerstoff veranlaßt.

Ich habe dann noch versucht, das elektrische Potential des flüssigen Ceramalgams zu bestimmen, womit bekanntlich auch das Potential des Cermetalls festgestellt wäre. Zu diesem Zwecke verband ich das Ceramalgam, welches mit einer Normal-Cerchloridlösung überschichtet war, mit einer Calomel-Normalelektrode und ermittelte die elektromotorische Kraft der Kombination: Ceramalgam-(Cerchlorid-Calomel)-Quecksilber nach der

Ostwald'schen Kompensationsmethode. Leider konnte ich keinen brauchbaren Wert für das Potential des Ceramalgams erhalten. Zunächst beobachtete ich ein starkes Schwanken der angezeigten Spannung, das ich dem störenden Einflusse des auf der Amalgamoberfläche angesammelten Wasserstoffs zuschrieb. Als dieser durch beständiges Schütteln entfernt wurde, konnte wohl für kurze Zeit eine Konstanz des Potentials im Betrage von 1,45 Volt bewirkt werden, aber nach 3 Minuten war es auf 1,17 Volt gesunken und von da ab ging der Spannungsabfall ständig, wenn auch nur allmählich vor sich.

Legierung von Cer mit Eisen, $CeFe_{10}$.

Schon bei etwa 800° nimmt geschmolzenes Cer nicht unbeträchtliche Mengen von Eisen auf unter Bildung von grauen, glänzenden und spröden Legierungen, die eine krystallinische Struktur aufweisen. So konnte ich in Cermetall, das während einer Stunde mit reinstem Eisendraht zusammen unter der Decke von Kalium-Natriumchlorid über dem Gasgebläse erhitzt war, einen Eisengehalt bis zu 10% nachweisen. Natürlich waren die so erhaltenen Produkte durch den lange andauernden zersetzenden Einfluß des geschmolzenen Cermetalles auf die Glasur der benützten Porzellantiegel so stark silizidhaltig, daß sich eine nähere Untersuchung dieser Eisen-Cerlegierungen nicht lohnte.

Beim Behandeln derselben mit kalter, verdünnter Salzsäure blieben unter stürmischer Auflösung des Metalls kleine, stark glänzende Krystallblättchen zurück, die Cer und Eisen enthielten. In der Kälte wurden diese nur langsam von Salzsäure zersetzt; in der Wärme dagegen rasch gelöst. Um dieses krystallisierte Cereisen rein herzustellen und in größeren Mengen zu gewinnen, führte ich die Legierungsversuche in den von mir bereits

beschriebenen Magnesiatiegeln aus. Ich mußte dabei von der Verwendung reinen Eisens wegen seines zu hohen Schmelzpunktes absehen, um ein vollständiges Zusammenschmelzen dieses Metalles mit dem Cer erzielen zu können. Daher wählte ich für die Legierungen ein Schmiedeeisen bester Sorte und zwar brachte ich 10 g davon mit 5 g Cer gemeinschaftlich in den Magnesiatiegel, der mittelst Chamotte in einen größeren hessischen Tiegel eingebaut war. Unter der Decke von Chlorbarium wurden die Metalle im Kokswindofen zusammengeschmolzen.

Trotz einer fünfstündigen Dauer des Erhitzens war nicht das gesamte Eisen mit dem Cermetalle in Legierung gegangen. Das gebildete Cereisen erwies sich als nicht homogen; es war von grauer Farbe, metallglänzend, spröde und zeigte eine krystallinische Struktur. Die Analyse, welche nach der weiter unten beschriebenen Methode durchgeführt wurde, ergab:

Ce: 41,2 %;
Fe: 57,9 %;

Beim Streichen mit der Feile gab die Cereisenlegierung starke Funken. Sie wurde von Wasser nur sehr wenig in der Siedehitze zersetzt; heftig gelöst dagegen von verdünnter Salzsäure unter Zurücklassung der schon beschriebenen kleinen, stark glänzenden Krystallblättchen, die nur von warmer Salzsäure leicht gelöst werden. Gegen Essigsäure verhält sich diese krystallisierte Legierung ziemlich passiv, welches Verhalten ich dazu benützte, die Kryställchen durch Behandeln mit dieser Säure analysenrein zu erhalten.

Die Bestimmungen des Gehaltes an beiden Metallen wurden, wie ich schon bei der gewichtsanalytischen Trennung des Cers und Aluminiums betont habe, durch Ausfällen des Cers aus der verdünnten Lösung der

Legierung in kochend heißer Salzsäure als Oxalat und Abscheiden des Eisens mit Ammoniak ausgeführt, nachdem im Filtrate der Cerfällung die Oxalsäure völlig mit reinem Ammoniumpersulfat zerstört war. Die Bestimmung des Eisens wurde noch durch Reduktion des Eisenoxyds im Wasserstoff einer kleinen Korrektur unterzogen.

Die Analysen von zwei krystallisierten Cereisenlegierungen, die aus verschiedenen Darstellungen gewonnen waren, führten zu den folgenden Resultaten:

I. 0,186 g Legierung ergaben:
0,0462 g CeO_2 entsprechend 20,22 % Ce;
0,1477 g Fe „ 79,4 % Fe;

II. 0,2134 g Legierung ergaben:
0,0512 g CeO_2 entsprechend 19,56 % Ce;
0,1708 g Fe „ 80,02 % Fe;

Aus den Analysenergebnissen geht nun hervor, daß das krystallisierte Cereisen eine ziemlich konstante Zusammensetzung besitzt, und die Berechnung der Äquivalente aus den Mittelwerten ergibt, daß der Legierung die Formel $CeFe_{10}$ zukommt.

Berechnet für	Gefunden	
$CeFe_{10}$	I.	II.
Ce: 20,00	20,22	19,56
Fe: 80,00	79,4	80,02

Auch hier dürfte man, analog der von mir ausgesprochenen Ansicht über die Natur der Legierung $CeAl_4$, zu der Annahme berechtigt sein, daß Cer mit dem Eisen eine wahre chemische Verbindung einzugehen vermag. Ein ähnliches Verhalten zeigt ja auch Eisen gegen Aluminium, mit dem es eine krystallisierte Verbindung von der Formel $FeAl_2$ bildet.

Die Krystalle der Cer-Eisenverbindung sind nicht luftbeständig, sondern verlieren bald ihren Glanz und

überziehen sich mit einer braunen Oxydschicht. Beim Erhitzen an der Luft verglimmen sie zu einem Gemenge von Eisenoxyd und Cerdioxyd.

Faßt man die Resultate, welche bei der Legierung des Cers mit anderen Metallen erzielt wurden, zusammen, so ergibt sich, daß Cer leicht mit Aluminium und Eisen sich vereinigt unter Bildung schön krystallisierter Verbindungen von den Formeln $CeAl_4$ und $CeFe_{10}$. Mit Magnesium tritt eine vollkommene Legierung ein unter Bindung von Wärme; mit Zink und Cadmium hingegen verläuft der Legierungsvorgang stark exotherm. Endlich vermag Cer sich auch mit Quecksilber zu legieren und bildet damit Amalgame von verschiedener Konsistenz.

Die Erscheinungen, welche bei den geschilderten Legierungsprozessen auftreten, sind zum Teil sehr beachtenswerter Natur. Die Entwicklung einer Legierungswärme, die bei einigen Cerlegierungen ungewöhnliche Beträge annimmt, sowie namentlich das Entstehen der krystallisierten Verbindungen $CeAl_4$ und $CeFe_{10}$ berechtigen hier ganz besonders zu der schon oft ausgesprochenen Vermutung, daß bei der Vermischung von Metallen mit dem Vorgange der molekularen Durchdringung auch die Bildung neuer Molekülgattungen sich vereinigt.

Legierung von Lanthan mit Aluminium, $LaAl_4$.

Um das analoge Verhalten der Metalle der Cergruppe auch hinsichtlich ihrer Legierungsfähigkeit zu prüfen, wurden von mir Legierungsversuche des Lanthans mit Aluminium angestellt. Dieselben sind in der gleichen Weise, wie dies bei der Herstellung des Ceraluminiums beschrieben ist, ausgeführt worden. 5 g reines Lanthan wurden in 10 g geschmolzenes Aluminium eingetragen, wobei eine Vereinigung der beiden Metalle unter Wärmeentwicklung stattfindet, die aber bedeutend geringer ist wie bei der Bildung des Ceraluminiums. Die Lösung erfolgt wesentlich langsamer als bei dem Metallpaare Cer und Aluminium, was sich aber wohl durch den um 200° höher liegenden Schmelzpunkt des Lanthans[1]) erklären läßt. Das erhaltene Produkt in Form einer stark glänzenden, porösen Metallkugel von spröder und krystallinischer Beschaffenheit hinterließ beim Behandeln mit Kalilauge unter teilweiser stürmischer Auflösung schön glänzende, dünn prismatische Krystalle. Dieselben waren meist sehr klein; einige davon hatten eine Länge von ca. 0,2—0,3 cm. Sie zeigten eine bleiglanzartige Farbe, der Strich war dunkelgrau. Die Krystalle stellten eine Lanthan-Aluminiumverbindung dar, die sich nach den Untersuchungen im Institute des Herrn Professor *v. Groth* als ismorph mit dem Ceraluminium erwies.

Krystallsystem: Rhombisch oder monoklin.

$$a : b = 0{,}7517 : 1$$

Beobachtete Formen: (100), (010), (110) und (130)

	Beobachtet:	Berechnet:
(110):(100)	36° 56′	
(130):(010)	23° 52′	23° 55′

[1]) Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. d. Chemie B. 331. 36

Zwei Analysen der Verbindung, welche nach der Trennungsmethode von Cer und Aluminium ausgeführt wurden, ergaben eine völlig konstante Zusammensetzung, obwohl die analysierten Produkte von verschiedenen Darstellungen stammten. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I. 0,1486 g Legierung ergaben:
0,1026 g La_2O_3 entsprechend: 58,82 % La;
0,1152 g Al_2O_3 „ 41,04 % Al;

II. 0,171 g Legierung ergaben:
0,1185 g La_2O_3 entsprechend: 59,01 % La;
0,1266 g Al_2O_3 „ 40,92 % Al;

Berechnet für	Gefunden	
$LaAl_4$	I.	II.
La: 56,15	58,82	59,01
Al: 43,85	41,04	40,92

Aus diesen Analysenbefunden sind große Abweichungen im Prozentgehalte an den beiden Metallen ersichtlich im Vergleiche mit den Zahlen, die sich für eine Verbindung von der Formel $LaAl_4$ berechnen. Wie ferner die Berechnung der Äquivalente aus den Mittelwerten obiger Analysenergebnisse zeigt, entspräche die Zusammensetzung vom Lanthanaluminium keinen bestimmten Atomverhältnissen. Indessen dürfte man auch bei diesem Körper annehmen, daß auf 4 Atome Aluminium 1 Atom Lanthan kommt, weil die analoge Cer-Aluminiumverbindung die Formel $CeAl_4$ besitzt. Den um 2,8 % zu niedrigen Prozentgehalt an Aluminium schreibe ich dem Umstande zu, daß beim Reinigen des Materials mit Kalilauge kleine Mengen von Aluminium herausgelöst wurden. In der Tat wird Lanthanaluminium leichter von Laugen angegriffen wie sein Analogon, was auch in dem beträchtlichen Unterschied der Bildungs-

wärmen beider Verbindungen begründet ist, wie weiter unten gezeigt werden soll.

Das spezifische Gewicht des Körpers wurde zu 3,923 bestimmt, ein Wert, welcher genau mit jenem übereinstimmt, der sich aus den Komponenten additiv berechnet. Daraus erhellt die merkwürdige Tatsache, daß bei der Vereinigung von Lanthan mit Aluminium weder eine Kontraktion, noch eine Dilatation stattfindet; ein Ergebnis, wie es bei Legierungen nur in seltenen Fällen, so bei Kupfergold und Antimonwismut gefunden wurde.

Die Bestimmungen der Verbrennungs- und Bildungswärme von Lanthanaluminium wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim Ceraluminium.

Verbrennungswärme.

	I.	II.	III.
Angewandt:	0,6011 g	0,6923 g	0,7839 g
Gefunden pro 1 g:	3692,11 cal	3387,71 cal	3364,99 cal.

Die Bestimmungen II und III mit den niederen Resultaten wurden verworfen und die höchste Zahl der ersten Bestimmung als die richtige angenommen. Verbrennungswärme von 1 g $LaAl_4$: 3692,11 cal.

Legierungswärme.

Unter der Annahme, daß die Verbrennungswärme von 1 g Lanthan 1602 cal [1]), von 1 g Aluminium 7140 cal beträgt, ergibt sich für eine Mischung beider Metalle in dem oben angegebenen Verhältnis pro Gramm ein Wert von 3877 cal. Somit berechnet sich eine Legierungswärme von 184,89 cal pro 1 g $LaAl_4$; diese Zahl, auf das Gramm-Molekül bezogen, gibt die Bildungs-

[1]) Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. d. Chemie B. 331. 42.

wärme von Lanthanaluminium zu 45,5 Kal. und die thermische Gleichung ist:

$$La + 4\,Al = LaAl_4 + 45{,}5\,Kal.$$

Auch in diesem Falle wurde die Temperaturerhöhung berechnet, die bei der Legierung in dem Metallgemenge auftritt. Sie beträgt 666°.

Durch die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse ergibt sich somit, daß Lanthanaluminium einen größeren Energiegehalt besitzt als das Ceraluminium; gleichwohl ist aber auch bei der Lanthanverbindung der exotherme Charakter stark ausgeprägt. Wie ihr Analogon, so ist auch sie vollkommen luftbeständig und wird von Salzsäure in der Kälte nur langsam angegriffen. Die Passivität gegen Kalilauge ist etwas geringer als bei Ceraluminium. Beim Erhitzen an der Luft verglimmen die Krystalle von Lanthanaluminium zu einem Gemenge der entsprechenden Oxyde.

Der beträchtliche Unterschied der Bildungswärmen der beschriebenen Aluminiumverbindungen steht vollkommen im Einklange mit meinen Beobachtungen bei der Herstellung dieser Körper; es zeigt sich auch hier die geringere Reaktionsfähigkeit des Lanthans gegenüber jener des Cers.

Die Tatsache, daß Cer und Lanthan in geschmolzenem Aluminium sich auflösen und daraus beim Abkühlen als Verbindungen mit Aluminium in so schön glänzenden Krystallen sich ausscheiden, erinnert sehr lebhaft an das Bor. Bekanntlich bildet dieses Element mit Aluminium leicht Verbindungen, die als krystallisierte Modifikationen des Bors bezeichnet werden. So erhielten *Wöhler*[1]) und *Hampe*[2]) schwarze, glänzende

[1]) Annal. d. Physik und Chemie 141, 268.
[2]) Annal. d. Physik und Chemie 183, 75.

Krystalle von der Zusammensetzung AlB_{12} resp. AlB_4; letztere Verbindung zeigt hinsichtlich ihres hohen Aluminiumgehaltes von 55,46 % Al am meisten Ähnlichkeit mit dem Cer- und Lanthanaluminium. Wie diese Stoffe, so gehört auch das krystallisierte Bor-Aluminium dem monoklinen Systeme an, und die viel größere Widerstandsfähigkeit dieser Borverbindung gegen chemische Einflüsse im Vergleiche mit der des amorphen Bors ist analog der auffallend großen Beständigkeit, welche die beschriebenen Aluminiumverbindungen des Cers und Lanthans zeigen. Ich möchte diesen Hinweis auf eine Analogie der beiden Ceritmetalle mit dem metalloiden Bor speziell für das Lanthan nicht unerwähnt lassen, weil es der Stellung dieses Elementes im periodischen Systeme entspricht. Gemäß seinem jetzigen Platze ist Lanthan mit dem Bor gemeinschaftlich in die Gruppe B — Sc — Y — La eingereiht, welcher ja auch die übrigen Metalle der seltenen Erden, vielleicht selbst mit Einschluß des wegen seiner Vierwertigkeit bisher als Einzelelement betrachteten Cers, angehören dürften.

Cerphosphür.

Nach den Versuchen von *Mosander*[1]) scheinen Cer und Phosphor bei einer Temperatur, bei der sich dieser verflüchtigt, keine Einwirkung aufeinander auszuüben. Es beschreibt aber dieser Forscher ein Cerphosphür, das er beim Überleiten von Phosphorwasserstoff über zur Weißglut erhitztes Ceroxyd neben gebildetem Cerphosphat als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver erhalten hat. Als merkwürdig bei diesen Angaben, den einzigen, die sich in der Literatur über ein Cerphosphür vorfinden, muß das indifferente Verhalten dieses Körpers gegen Säuren erscheinen, was von dieser Verbindung nicht zu erwarten sein dürfte. Nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand kann bei den Mosander'schen Versuchen kein Cerphosphür vorgelegen sein.

Ich konstatierte zunächst, daß Cer, welches in Form von feinen Spänen längere Zeit mit siedendem Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre in Berührung war, nicht verändert wurde. So versuchte ich dann, durch Erhitzen des Cermetalles im Phosphordampfe eine Reaktion dieser beiden Elemente herbeizuführen.

Die Versuchsanordnung hierzu war sehr einfach gewählt. Ein schwer schmelzbares Glasrohr wurde mit einer etwa 20 cm langen Schicht reinen und vollkommen trockenen roten Phosphors beschickt und ein Porzellanschiffchen mit dünnen Cerspänen eingeschoben. Zur Kondensation des übergehenden Phosphors ragte das eine, etwas schräg gebogene Ende des Rohres in eine größere Kugelvorlage, die mit Wasser gekühlt wurde, und zur weiteren Verdichtung der Phosphordämpfe dienten anschließend an die erste

[1]) Pogg. Annal. 11, p. 415.

Vorlage zwei Peligotröhren, die noch mit einer Flasche mit konzentrierter Salpetersäure verbunden waren. Unter Durchleiten eines reinen und sorgfältig getrockneten Kohlensäurestromes verflüchtigte ich durch vorsichtiges Erhitzen Phosphor und stellte, nachdem die Phosphordestillation im Gange war, den Kohlensäurestrom ab, um durch kräftiges Übertreiben von Phosphordämpfen die Kohlensäure in der Röhre völlig zu verdrängen. Dieses Gas wird nämlich schon bei Rotglut vom Cermetalle lebhaft zu Kohlenstoff reduziert; ich mußte daher zur Erzielung einwandfreier Versuche das störende Vorhandensein von Kohlensäure auszuschließen suchen. Allmählich erhitzte ich dann das Porzellanschiffchen und steigerte die Temperatur langsam bis zur höchsten mit dem Verbrennungsofen erreichbaren Temperatur. Eine äußerlich erkennbare Reaktion war nicht eingetreten.

Das erhaltene Produkt, welches ich vollständig im Kohlensäurestrom erkalten ließ, war schwarz, spröde und hatte die Form der Späne beibehalten. Es zeigte einen sehr schwachen Phosphorgeruch, der beim Anhauchen etwas stärker auftrat. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte die Substanz und der Bunsenflamme erteilte sie die hellgrüne Phosphorfärbung. Mit Wasser trat in der Kälte keine Zersetzung ein; beim Erwärmen entwickelte sich Phosphorwasserstoff, und unter heftigerer Entwicklung dieses Gases lösten Säuren die Substanz teilweise auf. Es blieb dabei ein ziemlich erheblicher schwarzer Rückstand zurück, der aus Kohlenstoff und Cerdioxyd bestand, den Reaktionsprodukten von der Einwirkung der Kohlensäure auf das Cermetall.

Somit war durch diesen Versuch gezeigt worden, daß Phosphor von Cer in der Hitze aufgenommen wird; das erhaltene Produkt war jedoch infolge störenden Einflusses der Kohlensäure so stark verunreinigt, daß

sich eine nähere Untersuchung desselben nicht lohnte. Nach einer Reihe von solchen Versuchen, die stets ähnlich zusammengesetzte, phosphorhaltige Produkte lieferten, erkannte ich, daß es unmöglich war, nach obiger einfacher Methode einwandfreie Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit des Cers mit Phosphor vorzunehmen, weil die Kohlensäure zu leicht mit dem Metalle reagiert. Da es nun überhaupt kein für Cer indifferentes Gas gibt, so lenkte ich meine Versuche dahin, mit dem Vakuum zu arbeiten, wobei ich sehr günstige Resultate erzielte.

Verbindung, erhalten durch Erhitzen von Cer und Phosphor in einer geschlossenen, evakuierten Röhre.

Bei der Darstellung des Cerphosphürs in einem zugeschmolzenen, evakuierten Rohre, die zugleich eine Bildung der Verbindung unter erhöhtem Druck ermöglichte, verfuhr ich auf folgende Weise.

Das mit Cerspänen angefüllte Porzellanschiffchen wurde mit einem Stückchen reinen, gelben Phosphor in ein ca. 15—20 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr, das mit einer feinen Kapillare versehen war, eingeschlossen. Mit einer Wasserluftpumpe evakuierte ich dann bis zu dem damit erreichbaren Vakuum, ließ darnach reine, trockene Kohlensäure einströmen, evakuierte wieder und wiederholte diese Operation einige Male, so daß die Röhre schließlich mit verdünnter Kohlensäure bei einem Vakuum von 10 mm angefüllt war. Die Einwirkung dieser verschwindend kleinen Menge von Kohlendioxyd auf das Cermetall konnte natürlich unberücksichtigt bleiben. Nachdem die evakuierte Röhre an der Kapillare zugeschmolzen war, befestigte ich an der äußeren Wandung mittelst Asbest-

papieres die Drähte eines *Le Chatelier*'schen Thermoelementes, um die angewandten Temperaturen annähernd zu bestimmen. Zur Erhitzung wurde die Röhre in ein weites Glasrohr eingeschoben, durch welches die Drähte des Thermoelementes durchgezogen, mittelst dünner Glasröhren in ihrer Lage gehalten und so angeordnet waren, daß die Lötstelle über der Mitte des Reaktionsrohres sich befand. Um bei einer etwaigen Explosion des letzteren das Reaktionsprodukt zu schützen, leitete ich durch das umhüllende Glasrohr einen kräftigen Strom von trockener Kohlensäure.

Eine mit dieser Versuchsanordnung ausgeführte systematische Untersuchung über die Phosphoraufnahme des Cermetalles ergab Folgendes:

Verwendetes Metall: 0,3341 g Ce;

Dazu angewandt an Phosphor: 0,1 g P;

Diese Phosphormenge beträgt etwas mehr als die, welche sich für eine Verbindung CeP berechnet!

Nach 1stündigem Erhitzen auf 400° waren die Cerspäne unverändert geblieben;

Nach weiterem 1stündigen Erhitzen auf 500° war eine geringe Phosphoraufnahme zu konstatieren; die Späne waren von schwarzer Farbe.

Gewichtszunahme: 0,0075 g P = 2,2 %;

Nach 1stündigem Erhitzen auf 600° ergab sich:

0,0135 g P = 3,9 % Gesamtaufnahme.

Endlich nach 1stündigem Erhitzen auf 700°:

0,0191 g P = 5,4 % Gesamtaufnahme.

Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur erfolgte eine Explosion der Reaktionsröhre.

Das erhaltene Produkt stimmte in seinem Aussehen und Verhalten mit dem nach der vorigen Methode gewonnenen überein. Die mit einer Phosphürschicht über-

zogenen Späne verbrannten wie reines Cer, ein Beweis dafür, daß noch viel unverändertes Metall vorhanden war.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist die Tatsache, daß metallisches Cer in Form von feinen Spänen schon bei beginnender Rotglut Phosphor in geringen Mengen aufnimmt und die Phosphoraufnahme durch Erhitzen bis auf 700° langsam weiter fortschreitet; daß aber augenscheinlich infolge der oberflächlich gebildeten Schicht von Phosphür der größte Teil des Metalles der Einwirkung des Phosphors entzogen wird. Es erscheint daher naheliegend, die Aufnahmefähigkeit des Cers für Phosphor durch Verwendung eines feinen Metallpulvers zu erhöhen. In der Tat gestalten sich dann die Resultate auch wesentlich günstiger.

Die Herstellung des Cerpulvers geschah durch sehr vorsichtiges Abfeilen mit einer feinen Eisenfeile. Dabei tritt außerordentlich leicht Entzündung ein, weshalb man, um größere Verluste zu vermeiden, das Pulver sofort in ein verschließbares Glas bringen muß. Ein Versuch mit diesem Cerpulver, wovon 0,4113 g mit 0,2 g Phosphor zusammen im zugeschmolzenen, evakuierten Rohre eine Stunde lang bei 700° erhitzt wurden, ergab eine Gewichtszunahme von 0,0372 g P = 8,3 % P. Das erhaltene Produkt reagierte mit Wasser in der Hitze sehr heftig unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff; aber auch hier zeigte es sich beim Verbrennen des Körpers an der Luft, daß noch viel unverändertes Metall vorhanden war.

Nachdem also selbst bei Verwendung des Cers in so feiner Form als Pulver ein großer Teil desselben offenbar durch die oberflächlich gebildeten Phosphürschichten vor der weiteren Einwirkung des Phosphordampfes geschützt ist, so versuchte ich durch rasches Erhitzen des Cers eine vollkommenere Reaktion zu

erzielen. Es muß sich auf diese Weise vermeiden lassen, daß infolge einer schon bei niedriger Temperatur langsam erfolgenden geringen Phosphürbildung, wie ich sie ja bereits nachgewiesen habe, das Metall mit einer mehr oder minder dicken Haut von Phosphür überzogen wird und alsdann nicht mehr reaktionsfähig ist. In der Tat fanden sich meine Vermutungen vollauf bestätigt.

Bei direktem raschem Erhitzen des Reaktionsrohres tritt schon nach kurzer Zeit ein äußerst lebhaftes plötzliches Erglühen des Metalles ein, so daß man von einer Verbrennung des Cers im Phosphordampfe reden kann. Wir haben hier die gleiche Erscheinung, wie sie bei der Bildung von Aluminiumphosphür auftritt; doch mit dem Unterschiede, daß bei Aluminium die Verbrennung im Phosphordampfe bei höherer Temperatur erfolgt.

Die Bestimmung der Entzündungstemperatur des Cermetalles im Phosphordampfe konnte nur mit ungefährer Genauigkeit ermittelt werden, da es sich natürlich verbietet, die Lötstelle des *Le Chatelier*'schen Thermoelementes in unmittelbare Nähe des in der Phosphordampfatmosphäre reagierenden Cerpulvers zu bringen. Zu dieser Bestimmung habe ich letzteres direkt in das Reaktionsrohr gebracht und an der Stelle, wo die Schicht des Metallpulvers lag, die Lötstelle des Thermoelementes an der äußeren Wandung der Röhre mit Asbest angelegt. In dem Momente, als beim raschen Erhitzen die Reaktion erfolgte, wurde an dem Voltmeter die Temperatur von 540° angezeigt.

Was nun die Eigenschaften des durch Verbrennung von Cermetall im Phosphordampfe dargestellten Cerphosphürs betrifft, so erhielt ich dieses in Form eines

stark zusammengesinterten, schwarzen und spröden Körpers von ziemlicher Härte und ohne krystallinische Struktur. Beim Zerreiben gab er starke Funken. Die Substanz hat einen, namentlich beim Anhauchen sehr stark auftretenden Phosphorgeruch. An trockener Luft ist sie sehr beständig und kann in einem gut verschlossenen Glase beliebig lange aufbewahrt werden; an feuchter Luft hingegen tritt langsame Zersetzung unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff ein. Bringt man Cerphosphür in die Flamme, so verglimmt dasselbe unter Bildung von Cerdioxyd und Auftreten der hellgrünen Phosphorfärbung. Unter Wasser zersetzt sich die fein pulverisierte Verbindung schon in der Kälte leicht unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, der sich zu größeren Blasen ansammelt, die dann unter Bildung der bekannten aufsteigenden weißen Nebelringe an der Luft sich entzünden. Mit Chorammoniumlösung erfolgt die Zersetzung des Cerphosphürs außerordentlich lebhaft, mit Kalilauge tritt sie in der Kälte ziemlich langsam ein, beim Erwärmen dagegen erfolgt dieselbe sehr rasch. Bei der Reaktion des Cerphosphürs mit Salzsäure kann sehr schön das Entstehen der drei existierenden Phosphorwasserstoffverbindungen beobachtet werden. Es findet nämlich hierbei unter stürmischer Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, dem Gemenge von PH_3 und P_2H_4, Lösung statt bis auf einen kleinen Rest. Derselbe besteht aus festem Phosphorwasserstoff, P_2H, wie sich durch die Entzündung des Rückstandes beim Erhitzen leicht nachweisen läßt.

Vergleicht man die Erscheinungen beim Erhitzen des Cermetalls im Phosphordampfe, sowie die Eigenschaften des Cerphosphürs mit der Bildung, dem Aussehen und Verhalten des Cerstickstoffs, wie ihn

W. Muthmann und *K. Kraft* [1]) studiert haben, so läßt sich eine sehr deutliche Analogie zwischen diesen beiden Cerverbindungen nicht verkennen. Wenn es vielleicht als auffallend erscheinen möchte, daß elementares Cer in dem so reaktionsträgen Stickstoffgase heftiger verbrennt als im Phosphordampfe, so dürfte dies wohl damit zu erklären sein, daß die Entzündungstemperatur von etwa 850° bei der Bildung des Nitrides um ein Beträchtliches höher liegt als jene bei der Verbrennung des Cers zu Phosphür. Letztere erfolgt ja schon bei ca. 540° unter lebhaftem Erglühen des Metalles, etwa ähnlich der Erscheinung bei der Verbrennung von Cer zu Hydrür; während die Bildung des Cerstickstoffs unter Auftreten eines überaus glänzend weißen Lichtes sich vollzieht. Das Aussehen des Cerphosphürs ist sehr ähnlich dem des Nitrides. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Verbindungen besteht aber in dem Verhalten gegen Wasser, womit Cerstickstoff unter Entwicklung einer bedeutenden Reaktionswärme außerordentlich heftig reagiert, Cerphosphür hingegen verhältnismäßig langsam.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Cerphosphürs konnte einfach die Gewichtszunahme benützt werden, die nach Verbrennung des Cerpulvers erfolgt war. Das Metall befand sich für diese quantitativen Versuche in Porzellanschiffchen, bei deren Anwendung zwar eine, wenn auch nur geringe Silizidbildung eintrat; doch konnte ein anderes Material, etwa Kupfer, für die Schiffchen nicht in Betracht kommen wegen der Phosphordampfatmosphäre.

Zunächst muß ich noch einige Bedingungen erwähnen, an die das Gelingen der Reaktion zwischen Cer und Phosphor geknüpft ist. So ist es vor Allem

[1]) Liebigs Annal. d. Chemie. B. 325, 268.

unerläßlich, das Metall in Form eines feinen Pulvers zu verwenden; Cerspäne verbrennen selbst bei raschestem Erhitzen mit dem Gasgebläse niemals im Phosphordampfe. Ferner zeigte es sich als sehr wesentlich, die Erhitzung des Cerpulvers bis zu seiner Entzündungstemperatur so rasch als möglich vorzunehmen. Die Reaktionsröhren hingen zu diesem Zwecke frei an einem Stative und wurden direkt mit Bunsenflammen kräftig angeheizt, so daß innerhalb einer halben Minute das Erglühen des Metalls eingetreten war. Am sichersten gelang natürlich die Reaktion, wenn das Cerpulver direkt an der Röhrenwandung geschichtet lag, und bei den quantitativen Versuchen erwies es sich als sehr empfehlenswert, möglichst dünnwandige Porzellanschiffchen zu verwenden; bei dickwandigen mißglückte mir des Öfteren die Verbrennung des Cers zu Phosphür. Daß letztere nur bei den soeben erwähnten, sehr genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen erfolgt, ist eben darin begründet, daß eine oberflächliche Phosphürschicht sich rasch und leicht bildet, die dicht genug ist, um das Metall vollkommen schützend zu umhüllen.

Bei den folgenden Versuchen nun brachte ich nach vollständigem Erkalten die Schiffchen mit dem Reaktionsprodukte in ein gut schließendes Wägeröhrchen und stellte die Gewichtsdifferenz fest. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich zwar als nicht unbedingt notwendig, weil Cerphosphür mit der Luftfeuchtigkeit nur äußerst schwach reagiert. So konnte an der offenen Luft während des Wägens nie eine Gewichtszunahme konstatiert werden. Erwähnt sei noch, daß das Öffnen der Reaktionsröhren stets in einer Kohlensäureatmosphäre erfolgte, weil sonst sehr leicht Entzündung des noch nicht vollständig in die rote Modifikation umgewandelten, überschüssigen Phosphors eingetreten wäre.

Die Resultate derjenigen Versuche, bei welchen die Verbrennungserscheinung aufgetreten war, sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Laufende Nummer	Verwendetes Metall g	Gewicht nach dem Erglühen des Cers g	Phosphor d. Reaktionsproduktes %
1.	0,0692	0,0786	11,96
2.	0,1494	0,1694	11,81
3.	0,21	0,2362	11,09
4.	0,3003	0,3373	10,97
5.	0,3910	0,4320	9,95

Das Mittel obiger Prozentzahlen beträgt, wenn der Versuch 5 ausgeschaltet wird, 11,46, während sich z. B. für Ce_3P_2 12,86 %, für CeP 18,13 berechnen. Demnach käme die Mittelzahl der Formel Ce_3P_2 am nächsten; die noch ziemlich beträchtliche Differenz der experimentell ermittelten Phosphoraufnahme und des für eine Verbindung Ce_3P_2 sich berechnenden Phosphorgehaltes läßt sich völlig aus den nun folgenden Beobachtungen deuten.

Es zeigte sich nämlich bei der näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte obiger Versuchsreihe, daß niemals ein vollständiger Umsatz eingetreten war. Infolge des so plötzlichen Verlaufes der Verbrennung erfolgte ein rasches starkes Zusammensintern des gebildeten Cerphosphürs mit der unten gelegenen Cerpulverschicht, die dann der Einwirkung des Phosphordampfes entzogen war und daher meist völlig unverändert blieb. Bei den Versuchen 4 und 5 mit den größten angewandten Mengen Cerpulvers war sogar während

des Verlaufes der Reaktion ein teilweises Zusammenschmelzen des Metallpulvers eingetreten, ein Beweis für die momentan auftretende hohe Reaktionswärme. Es lagen sehr deutlich zu erkennende kleine metallische Cerkügelchen in dem Phosphürprodukte eingebettet, die nicht in Reaktion treten konnten und daher die oben verzeichnete geringe Phosphoraufnahme veranlaßten. Selbst bei Verwendung von nur kleinen Mengen Cerpulvers, wie dies aus den Versuchen 1 und 2 zu ersehen ist, war das Metall teilweise unverändert von dem Phosphür eingeschlossen, obwohl dabei durch Benützung von sehr flachen Porzellanschiffchen für das Ausbreiten des Metallpulvers zu einer dünnen Schicht Sorge getragen war. Immerhin zeigt obige Tabelle, daß die Umsetzung zu Phosphür mit der angewandten Menge des Cerpulvers in unverkennbarer Weise abnimmt.

Von dem Gehalte an elementarem Cer rührten offenbar bei allen meinen Phosphürprodukten auch die starken Funken, die sie beim Zerreiben gaben. Man hätte ja schließlich die Substanzen fein pulverisieren und nochmals im Phosphordampfe erhitzen können, wenn nicht das unverändert gebliebene Cer beim Zerkleinern verbrannt wäre. Nun kann es aber nicht gelingen, das Cerphosphür als solches im Gemenge mit dem metallischen Cer zu bestimmen. Es ist mir ferner selbst bei einer sehr großen Anzahl von Versuchen niemals gelungen, eine vollständige Verbrennung des Cers zu Phosphür zu erreichen, so daß ich mich leider damit begnügen muß, die Annahme der Formel Ce_3P_2 für die erhaltene Verbindung nur durch ungefähr übereinstimmende Zahlenwerte zu begründen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht nun hervor, daß metallisches Cer kein sehr großes Aufnahmevermögen für Phosphor besitzt. Denn gemäß der

Darstellungsmethode des beschriebenen Phosphürs darf man annehmen, daß das Cermetall infolge der Anwesenheit überschüssigen Phosphors ein Maximum davon aufnehmen und so eine mit Phosphor gesättigte Verbindung liefern muß, welche also derart zusammengesetzt ist, daß auf 3 Atome Cer nur 2 Atome Phosphor kommen. Cer vermag somit Phosphor nicht in so reichlicher Menge aufzunehmen wie Stickstoff, mit welchem es ein Nitrid von der Formel CeN bildet.

Darstellung des Cerphosphürs mit dem Induktionsfunken.

Ich habe auch versucht, die Verbrennung des Cermetalls im Phosphordampfe mit Hilfe des elektrischen Funkens herbeizuführen, was mir sehr hübsch gelang. Der dazu verwendete Apparat war äußerst einfach konstruiert.

In einem 10 cm langen und 1 cm weiten Glasrohre war an dem einen geschlossenen Ende und seitlich je ein Platindraht eingeschmolzen. Die beiden Drähte ragten soweit in die Röhre hinein, daß sie 1 cm von einander entfernt waren. Nachdem der Apparat mit etwa 1 g Cerpulver und 0,2 g gelbem Phosphor beschickt war, wurde die Röhre mit verdünnter Kohlensäure von 10 mm Druck angefüllt und dann derart montiert, daß die reagierenden Stoffe sich in dem Bereiche zwischen den beiden Platinelektroden befanden. Nach kurz andauerndem Überschlagen starker Induktionsfunken erfolgte unter glänzender Lichtwirkung sehr schön die Bildung des Cerphosphürs. Die plötzliche, enorme Temperaturerhöhung, wie sie ja bekanntlich von den elektrischen Funken hervorgerufen wird, ist eben in diesem Falle außerordentlich günstig für das Gelingen der Reaktion.

Versuche über die Dissoziation des Cerphosphürs.

Die Metallphosphüre sind meist Verbindungen, welche bei nicht allzu hoher Temperatur Phosphor abgeben und in phosphorärmere Körper übergehen. Es ist daher in den meisten Fällen nicht möglich, nach den üblichen Darstellungsmethoden, z. B. durch Überleiten von Phosphordampf über das erhitzte Metall eine phosphorreiche Verbindung zu erhalten. Die entstehenden Produkte sind vielfach Gemenge von phosphorreichen und phosphorarmen Körpern, so daß niemals konstante Verbindungen gebildet werden und Phosphüre von verschiedenster Zusammensetzung resultieren. So kennt man vom Aluminium die Verbindungen AlP, Al_3P_2, Al_6P_3, Al_3P[1]).

Die Darstellung des Cerphosphürs nun, bei welcher ich unter Druck und mit einem Überschusse von Phosphor arbeitete, dürfte wohl, wie schon erwähnt wurde, eine mit Phosphor gesättigte Verbindung von konstanter Zusammensetzung geliefert haben. Um nun zu erfahren, ob auch dieses bei etwa 500° gebildete Phosphür bei höherer Temperatur Zersetzung erleidet und in eine phosphorärmere Verbindung übergeht, habe ich einige Dissoziationsversuche bei Temperaturen bis zu 800° angestellt.

Der Apparat, in welchem dieselben ausgeführt wurden, bestand aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre, die zur Aufnahme des in einem Porzellanschiffchen befindlichen Cerphosphür-Präparates diente. An das offene, stark verjüngte Ende der Röhre war eine mit einer längeren, feinen Kapillare versehene Glaskugel angeschmolzen, die als Vorlage zur Kondensation des bei einer etwaigen Dissoziation entstehenden Phosphordampfes gedacht war und zu diesem Zwecke mit

[1]) Leon Frank, Chemiker-Zeitung 1898, p. 238.

Wasser gekühlt wurde. Nachdem der Apparat mit 0,4838 g eines Cerphosphürpräparates mit einem Phosphorgehalte von 11,41 % beschickt war, verband ich die Röhre mit der Quecksilberluftpumpe und schmolz nach dem Evakuieren bis zu einem Druck von 0,5 mm an der Kapillare ab. Zur Messung der Temperatur diente eine Platin - Platinrhodiumthermokette, deren Drähte mit einer isolierenden Asbesthülle, welche die ganze Röhre umgab, derart an der Außenwandung des Apparates festgelegt waren, daß die Lötstelle sich über dem Schiffchen befand. Die Heizung der Röhre, die noch zum Schutze der Kondensationskugel bei der Verbindungsstelle mit derselben mit einer dicken Asbestwand versehen war, wurde mit kräftigen Bunsenbrennern vorgenommen. Um auch eine nur geringe Dissoziation konstatieren zu können, habe ich nach jedem Versuch die Kapillare im Dunkeln geöffnet, weil bekanntlich das Leuchten des Phosphors an der Luft die empfindlichste Reaktion auf dieses Element ist.

Zunächst erhitzte ich das Cerphosphür 1 Stunde auf 500°; nach dem Erkalten ließ ich getrocknete Luft in den Apparat einströmen, weil diese auf das Phosphür kaum zersetzend einwirkt. Ein Phosphorleuchten konnte nicht beobachtet werden. Nachdem wieder evakuiert und zugeschmolzen war, erhitzte ich 1 Stunde auf 600°, was gleichfalls keine Dissoziation zur Folge hatte. Nach je einstündigem Erhitzen auf 700° und 800° endlich ergab die Prüfung auf Phosphor wiederum ein negatives Resultat. Es ist somit erwiesen, daß Cerphosphür selbst bei 800° noch keinerlei Zersetzung erleidet und es demnach als eine sehr stabile Verbindung bezeichnet werden muß.

Die Hydrüre und Nitride von Neodym und Praseodym.

Die Existenzfähigkeit von Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen des Neodyms und des Praseodyms ist bereits durch die Versuche von *Moissan*[1]) und *Matignon*[2]) bewiesen worden. Ersterer beobachtete, daß beim Überleiten von Ammoniak über die glühenden Karbide der Metalle Nitride des Neodyms und des Praseodyms sich bilden, und daß ferner Neodymstickstoff in geringer Menge entsteht durch Einwirkung von Stickstoff auf das Karbid bei 1200°. *Matignon* zeigte, daß die Reduktionsprodukte, welche er bei der Behandlung der Oxyde dieser Metalle mit Magnesium erhalten hat, sich leicht mit Wasserstoff verbinden und bei höherer Temperatur auch Stickstoff aufnehmen. In reinem Zustande sind indessen diese Verbindungen noch nicht dargestellt worden.

Ich studierte nun das Verhalten der reinen Metalle Neodym und Praseodym gegen Wasserstoff und Stickstoff, wobei sich ergab, daß auch hier die Bildung der Hydrüre und Nitride leicht erfolgt in analoger Weise, wie dies *W. Muthmann* und *K. Kraft*[3]) von den Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen des Cers und des Lanthans beschreiben. Mir waren zu diesem Zwecke von Herrn Prof. Dr. *Muthmann* die wertvollen Metalle in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Neodymwasserstoff.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde dieselbe einfache Versuchsanordnung gewählt, welche bei den

[1]) Compt. rend. 131, 595.
[2]) Compt. rend. 131, 837.
[3]) Liebigs Annal. d. Chemie. B. 325, 263.

oben erwähnten Untersuchungen über das Cer und das Lanthan in Anwendung kam. Das Neodymmetall befand sich in Form feiner Drehspäne in Kupferschiffchen, die in einem Strom sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoffs erhitzt wurden. Zur Messung der Temperatur, bei welcher die Vereinigung der beiden Elemente stattfindet, diente eine Platin - Platinrhodiumthermokette, deren Lötstelle sich in der Glasröhre direkt über dem Schiffchen befand.

Beim Erhitzen tritt schon bei einer Temperatur von 220° lebhaftes Erglühen des Neodymmetalles ein unter Bildung eines Hydrürs. Merkwürdigerweise ergab nun, zum Unterschiede von Cer und von Lanthan, die Bestimmung der Gewichtszunahme nach der Reaktion eine Wasserstoffaufnahme, die einer Formel NdH_2 entspricht. So ergaben nach einander ausgeführte Versuche folgende Resultate:

Laufende Nummer	Verwendet Metall g	Erhalten Neodymwasserstoff g	Wasserstoff d. Reaktionsproduktes %
1	0,5501	0,5581	1,43
2	0,3223	0,3265	1,29
3	0,7669	0,7776	1,38
4	0,6355	0,6442	1,35

Das Mittel vorstehender Zahlen ist 1,36, während sich für NdH_2 ein Wasserstoffgehalt von 1,37 % berechnet.

Dieses Ergebnis ist sehr auffallend, weil die analogen Hydrüre des Cers und des Lanthans die Zusammensetzung CeH_3, bezw. LaH_3 besitzen. Es wäre

allerdings nicht ausgeschlossen, daß das Neodymhydrür, welches von ziemlich dichter Beschaffenheit ist, einen Teil des Metalles bei der Reaktion der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen hat.

Ich erhielt den Neodymwasserstoff in Form von spröden, amorphen und glänzenden Stücken von dunkel indigoblauer Farbe. Die Verbindung erinnert hinsichtlich ihrer Eigenschaften am meisten an den Lanthanwasserstoff; nur ist sie noch luftbeständiger wie dieser. Beim Erhitzen im Reagensglase entweicht der Wasserstoff und verpufft mit dem Luftsauerstoff zu Wasser; die zurückbleibende Masse enthält wie beim Lanthan neben dem Oxyd auch Nitrid, das seinerseits mit dem entstandenen Wasser reichlich Ammoniak bildet. Selbst von siedendem Wasser wird Neodymwasserstoff nur langsam angegriffen; dagegen lösen ihn Säuren unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf.

Praseodymwasserstoff.

Das Praseodym verbrennt, analog dem Neodym, in der Wasserstoffatmosphäre unter lebhaftem Aufglühen. Die Entzündung erfolgt bei etwa 200°, also um 20° niedriger als beim Neodym beobachtet wurde. Praseodymwasserstoff bildet schillernde, amorphe Stückchen von schön dunkelgrüner Farbe und ist in seinem chemischen Verhalten vollkommen analog dem Neodymwasserstoff.

Die Gewichtszunahme betrug bei einem Versuche mit 0,7095 g Praseodymspänen 0,0121 g, woraus sich ein Wasserstoffgehalt von 1,68 % berechnet. Diese Zahl kommt auch hier der Formel PrH_2 am nächsten, welche 1,40 % Wasserstoff verlangt, während sich für PrH_3 2,08 berechnet. Die Möglichkeit, daß das Hydrür eine dichte, kompakte Masse bildet, welche im Innern befindliches

Metall vor weiterer Einwirkung schützt, läßt allerdings auch bei dieser Verbindung vermuten, daß ihr die Zusammensetzung PrH_3 zukäme.

Neodymstickstoff.

Das Nitrid von Neodym kann ähnlich wie sein Hydrür durch direktes Erhitzen des Metalles im Stickstoffstrom erhalten werden. Der dazu verwendete Stickstoff wurde durch Eintropfen von Natriumnitridlösung in eine mit Kaliumbichromat versetzte heiße Chlorammoniumlösung dargestellt. Zur sorgfältigen Reinigung leitete man das Gas durch ein langes, zur hellen Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr, das zur Hälfte mit Kupferdraht und zur anderen Hälfte mit zerschnittenem, feinem Klavierdraht gefüllt war. Die Anwendung von Eisen ermöglichte die vollständige Entfernung des dem Gase beigemengten Stickoxydes. Der so gereinigte Stickstoff mußte dann noch einige mit Schwefelsäure beschickte Trockenapparate passieren.

Die Bildung der Stickstoffverbindung des Neodyms erfolgt wesentlich langsamer als beim Cer und beim Lanthan; die Stickstoffaufnahme beginnt zwar schon bei 700°; doch zeigte ein bei dieser Temperatur im Glasrohre hergestelltes Produkt einen Stickstoffgehalt von nur 0,8 %. Zur Erzielung einer reichlichen Stickstoffaufnahme mußten die Späne des Neodymmetalles, die sich in einem Kupferschiffchen befanden, eine halbe Stunde lang in einem Porzellanrohre auf 900° erhitzt werden. Zwei in dieser Weise durchgeführte Versuche ergaben Folgendes:

	I.	II.
Verwendetes Metall:	0,7055 g	0,5547 g
Neodymstickstoff:	0,7740 g	0,6073 g
Stickstoff:	8,85 %	8,66 %

Das Mittel dieser Prozentzahlen beträgt 8,76%, welcher Wert sehr gut auf die Formel NdN stimmt, die 8,98% N verlangt.

Neodymstickstoff, der sonach dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die analogen Verbindungen des Cers und des Lanthans, ist schwarz, glänzt nicht und läßt sich leicht zerreiben. An feuchter Luft zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung; ein Erglühen beim Befeuchten mit Wasser, wie es dem Cernitrid eigentümlich ist, habe ich nie beobachtet. Die Zersetzung mit Wasser ist in der Kälte nicht sehr heftig, beim Erwärmen jedoch wird sie sehr energisch. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$NdN + 3\,H_2O = Nd(OH)_3 + NH_3.$$

Mit Kalilauge tritt ein sehr rascher Zerfall der Verbindung ein und von Säuren wird sie leicht aufgelöst. In der Flamme verglimmt der Körper unter Bildung von Neodymoxyd. Beim Verbrennen des Neodyms an der Luft bildet sich, genau wie beim Lanthan, ein Gemenge von Oxyd und Nitrid, was leicht am Ammoniakgeruche zu erkennen ist, der beim Zusammenschmelzen des Verbrennungsproduktes mit einem Stückchen Ätzkali auftritt.

Praseodymstickstoff.

Dieses Nitrid bildet in bezug auf Aussehen und Verhalten ein vollkommenes Analogon zur Neodymverbindung. Erhalten wurde der Körper nach der gleichen oben beschriebenen Methode; ein Versuch mit 0,2698 g Metall ergab eine Gewichtszunahme von 0,0257 g Stickstoff, woraus sich 8,70% N berechnen. Diese Zusammensetzung entspricht auch hier der Formel PrN, für welche Verbindung sich ein Stickstoffgehalt von 9,01% ergibt.

Die beschriebenen Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen lassen sehr deutlich eine stark ausgeprägte Analogie erkennen, welche die bisher näher untersuchten Metalle der Cergruppe, Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym in ihrem chemischen Verhalten zeigen.